

## EUROPEAN PATENT OFFICE

15

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 06172433  
 PUBLICATION DATE : 21-06-94

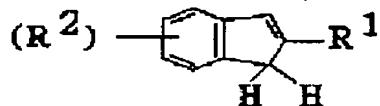
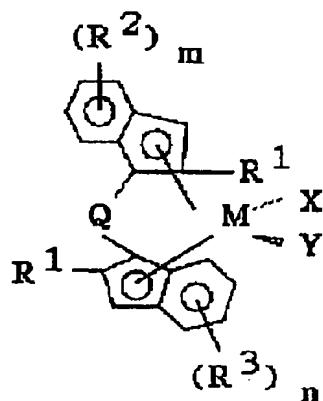
APPLICATION DATE : 03-12-92  
 APPLICATION NUMBER : 04324460

APPLICANT : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD;

INVENTOR : TAKAHAMA TOMOHIKO;

INT.CL. : C08F 10/00 C08F 4/642

TITLE : CATALYTIC COMPONENT FOR  
 ALPHA-OLEFIN POLYMERIZATION  
 AND ITS USE



ABSTRACT : PURPOSE: To obtain the subject, component consisting of a compound having a specific structure and capable of providing  $\alpha$ -olefin polymer having a high melting point, high molecular weight and capable of providing  $\alpha$ -olefin polymer in high yield by combining with an organometallic component such as aluminiumoxy compound or a Lewis acid.

CONSTITUTION: The objective catalyst consists of a compound of formula I [R<sup>1</sup> is 1-6C hydrocarbon or 1-12C silicon-containing hydrocarbon; R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> are 1-12C hydrocarbon or 1-20C silicon-containing hydrocarbon; m and n are 1-4; Q is 1-20C hydrocarbon, silylene, etc., for binding both indenyl groups; X and Y are H, halogen, etc.; M is transition metal of the groups IVB to VIB of the periodic table] [preferably ethylenebis(2,4-dimethylindenyl)zirconium dichloride, etc.]. The compound of formula I is obtained by reacting, e.g. a compound of formula II such as 2,4-dimethylindene with n-butyllithium, reacting the product with a compound of the formula QCl<sub>2</sub> and then successively reacting the product with n-butyllithium and ZrCl<sub>4</sub>.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

THIS PAGE BLANK (USPTO)

AS

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-172433

(43)公開日 平成6年(1994)6月21日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>C 08 F 10/00  
4/642

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

M F G

9053-4 J

審査請求 未請求 請求項の数3(全14頁)

(21)出願番号

特願平4-324460

(22)出願日

平成4年(1992)12月3日

(71)出願人 000006057

三菱油化株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 菅野利彦

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

(72)発明者 内野英史

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

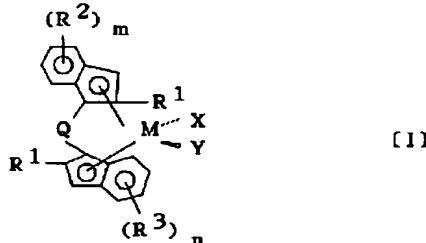
(72)発明者 高浜智彦

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

(74)代理人 弁理士 佐藤一雄 (外2名)

(54)【発明の名称】  $\alpha$ -オレフィン重合用触媒成分およびその使用

(57)【要約】 (修正有)

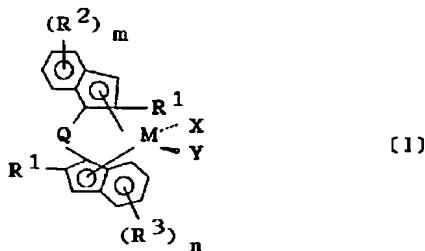
【目的】 高融点、高分子量の $\alpha$ -オレフィン重合体を高収率で得るための触媒成分、触媒、及びそれを用いてなる $\alpha$ -オレフィン重合体の製造法を提供すること。【構成】 化合物〔I〕で表わされる $\alpha$ -オレフィン重合用触媒成分、及びこれを組合せてなる $\alpha$ -オレフィン重合用触媒、及びこの触媒を用いてなる $\alpha$ -オレフィン重合体の製造法。両インデニル基を結合するC<sub>1</sub>~<sub>20</sub>の2価の炭化水素基、シリレン基、C<sub>1</sub>~<sub>20</sub>の炭化水素基を有するシリレン基、ゲルミレン基又はC<sub>1</sub>~<sub>20</sub>の炭化水素基を有するゲルミレン基、X及びY=水素、ハロゲン、C<sub>1</sub>~<sub>10</sub>の炭化水素基、C<sub>1</sub>~<sub>12</sub>のS含有炭化水素基、C<sub>1</sub>~<sub>10</sub>のアルコキシ基、C<sub>1</sub>~<sub>12</sub>のN含有炭化水素基、C<sub>1</sub>~<sub>12</sub>のP含有炭化水素基、M=IVB~VIB族遷移金属

(R<sup>1</sup>=C<sub>1</sub>~<sub>6</sub>炭化水素基又はC<sub>1</sub>~<sub>12</sub>のS含有炭化水素基、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>=C<sub>1</sub>~<sub>12</sub>の炭化水素基又はC<sub>1</sub>~<sub>20</sub>のS含有炭化水素基、m及びn=1~4、Q=

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式〔I〕で表わされる化合物からなることを特徴とする、 $\alpha$ -オレフィン重合用触媒成分。

## 【化1】

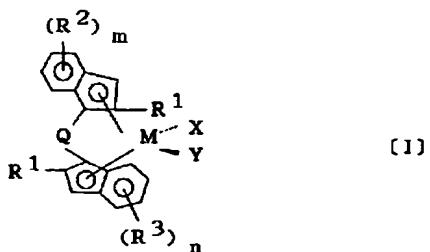


(但し、R<sup>1</sup>は炭素数1～6の炭化水素基または炭素数1～12のケイ素含有炭化水素基を示し、2つのR<sup>1</sup>は同一でも異なっていてもよく、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はそれぞれ独立して炭素数1～12の炭化水素基または炭素数1～20のケイ素含有炭化水素基を示し、mおよびnはそれぞれ1～4の整数を示し、mおよびnがそれぞれ2以上のときは、複数個あるR<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はそれぞれ同一でも異なっていてもよくまたそれが結合して環を形成していてもよく、Qは両インデニル基を結合する炭素数1～20の2価の炭化水素基、シリレン基、炭素数1～20の炭化水素基を有するシリレン基、ゲルミレン基または炭素数1～20の炭化水素基を有するゲルミレン基を示し、XおよびYはそれぞれ独立して水素、ハロゲン、炭素数1～10の炭化水素基、炭素数1～12のケイ素含有炭化水素基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～12のリソ含有炭化水素基を示し、XとYは同一でも異なっていてもよく、Mは周期律表IVB～VIB族遷移金属を示す。)

【請求項2】下記の成分(A)および(B)を組合せてなることを特徴とする、 $\alpha$ -オレフィン重合用触媒。  
成分(A)

下記一般式〔I〕で表わされる化合物からなる $\alpha$ -オレフィン重合用触媒成分。

## 【化2】



(但し、R<sup>1</sup>は炭素数1～6の炭化水素基または炭素数1～12のケイ素含有炭化水素基を示し、2つのR<sup>1</sup>は

同一でも異なっていてもよく、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はそれぞれ独立して炭素数1～12の炭化水素基または炭素数1～20のケイ素含有炭化水素基を示し、mおよびnはそれぞれ1～4の整数を示し、mおよびnがそれぞれ2以上のときは、複数個あるR<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はそれぞれ同一でも異なっていてもよくまたそれが結合して環を形成していてもよく、Qは両インデニル基を結合する炭素数1～20の2価の炭化水素基、シリレン基、炭素数1～20の炭化水素基を有するシリレン基、ゲルミレン基または炭素数1～20の炭化水素基を有するゲルミレン基を示し、XおよびYはそれぞれ独立して水素、ハロゲン、炭素数1～10の炭化水素基、炭素数1～12のケイ素含有炭化水素基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～12のリソ含有炭化水素基を示し、XとYは同一でも異なっていてもよく、Mは周期律表IVB～VIB族遷移金属を示す。)

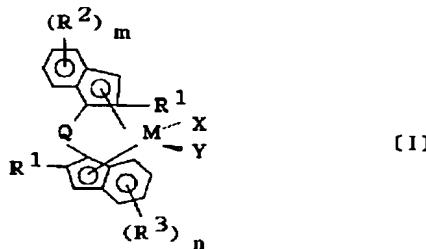
成分(B)  
〔イ〕アルミニウムオキシ化合物、〔ロ〕ルイス酸あるいは〔ハ〕成分(A)と反応して成分(A)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物。

【請求項3】下記の成分(A)および成分(B)を組合せてなる触媒に $\alpha$ -オレフィンを接触させて重合させることを特徴とする、 $\alpha$ -オレフィン重合体の製造法。

## 成分(A)

下記一般式〔I〕で表わされる化合物からなる $\alpha$ -オレフィン重合用触媒成分。

## 【化3】



(但し、R<sup>1</sup>は炭素数1～6の炭化水素基または炭素数1～12のケイ素含有炭化水素基を示し、2つのR<sup>1</sup>は同一でも異なっていてもよく、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はそれぞれ独立して炭素数1～12の炭化水素基または炭素数1～20のケイ素含有炭化水素基を示し、mおよびnはそれぞれ1～4の整数を示し、mおよびnがそれぞれ2以上のときは、複数個あるR<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はそれぞれ同一でも異なっていてもよくまたそれが結合して環を形成していてもよく、Qは両インデニル基を結合する炭素数1～20の2価の炭化水素基、シリレン基、炭素数1～20の炭化水素基を有するシリレン基、ゲルミレン基または炭素数1～20の炭化水素基を有するゲルミレン基を示し、XおよびYはそれぞれ独立して水素、ハロゲン

3

ン、炭素数1～10の炭化水素基、炭素数1～12のケイ素含有炭化水素基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～12の空素含有炭化水素基あるいは炭素数1～12のリン含有炭化水素基を示し、XとYは同一でも異なるあってもよく、Mは周期律表IVB～VIB族遷移金属を示す。)

## 成分(B)

(イ) アルミニウムオキシ化合物、(ロ) ルイス酸あるいは(ハ) 成分(A)と反応して成分(A)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】【発明の背景】

【産業上の利用分野】本発明は $\alpha$ -オレフィン重合用の触媒成分に関する。さらに詳しくは、本発明は、高融点の $\alpha$ -オレフィン重合体の製造を可能にする重合用触媒成分、およびこの触媒成分を使用する $\alpha$ -オレフィン重合用触媒、並びにその触媒を用いる $\alpha$ -オレフィン重合体の製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】オレフィン重合用の均一系触媒としては、いわゆるカミンスキ触媒がよく知られている。この触媒は非常に重合活性が高く、分子量分布が狭い重合体が得られるという特徴がある。

【0003】カミンスキ触媒によりアイソタクチックポリオレフィンを製造する際に使用する遷移金属化合物としては、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリドやエチレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド(特開昭61-130314号公報)が知られているが、製造したポリオレフィンの分子量が小さく、また、低温で製造すると高分子量体が得られるが重合活性が低い等の問題点がある。また、このような遷移金属化合物のジルコニウムの代わりにハフニウム化合物を使用すると、高分子量体が製造可能であることが知られているが(Journal of Molecular Catalysis, 56(1989) p.237～247)、この方法には重合活性が低いという問題点があるようである。

【0004】さらに、ジメチルシリレンビス置換シクロペンタジエニルジルコニウムジクロリドなどが特開平1-301704号公報、Polymer Preprints, Japan vol. 39, No. 6 p. 1614～1616(1990)、特開平3-12406号公報により、ジメチルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド等が特開昭63-295007号、特開平1-275609号各公報により、提案され、比較的低温の重合では高立体規則性で高融点のポリマーを得ることが可能となった。しかし、経済性の高い高温重合条件下では、立体規則性、融点及び分子量の低下が著しいようであって、改良が望まれている。

【0005】特開平4-268307号および同4-268308号各公報には、上記シクロペンタジエニル化合物の架橋基の隣(2位-)に置換基をつけることによ

4

って、立体規則性及び分子量がある程度向上することが示唆されているが、高温重合条件下的性能はいまだ不充分であるようである。

【0006】一方、Organometallics, 1992 (11) 2115～2122には、架橋インデニル基のベンゼン環上に置換基を付した化合物が提案されているが、そこに開示されているところでは、重合活性、分子量およびポリマーの融点の改良は見られておらず、高活性、高立体規則性、高融点並びに高分子量を相わせたバランスの良い重合用触媒成分の開発が望まれている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、押出成形や射出成形が可能な高分子量体で、高融点を保つオレフィン系重合体を高収率で得ることを可能にする $\alpha$ -オレフィン重合用触媒成分、および $\alpha$ -オレフィン重合用触媒、ならびに $\alpha$ -オレフィン重合体の製造法を提供しようとするものである。

## 【0008】

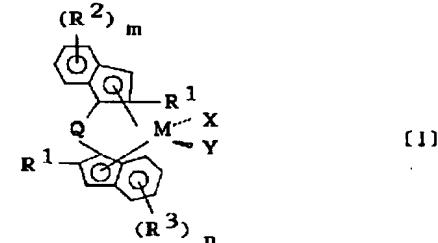
## 【課題を解決するための手段】

## 【発明の概要】

【要旨】本発明は、上記の問題点を解消すべく検討を行なった結果なされたものである。すなわち、本発明による $\alpha$ -オレフィン重合用触媒成分は、下記の一般式【I】で表わされる化合物からなること、を特徴とするものである。

## 【0009】

## 【化4】



【但し、R<sup>1</sup>は炭素数1～6の炭化水素基または炭素数1～12のケイ素含有炭化水素基を示し、2つのR<sup>1</sup>は同一でも異なるあってもよく、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はそれぞれ独立して炭素数1～12の炭化水素基または炭素数1～20のケイ素含有炭化水素基を示し、mおよびnはそれぞれ1～1の整数を示し、mおよびnがそれぞれ2以上のときは、複数個あるR<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はそれぞれ同一でも異なるあってもよくまたそれぞれが結合して環を形成していてもよく、Qは両インデニル基を結合する炭素数1～20の2価の炭化水素基、シリレン基、炭素数1～20の炭化水素基を有するシリレン基、ゲルミレン基または炭素数1～20の炭化水素基を有するゲルミレン基を示し、XおよびYはそれぞれ独立して水素、ハロゲン、炭素数1～10の炭化水素基、炭素数1～12のケ

5

イ素含有炭化水素基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～12の空素含有炭化水素基あるいは炭素数1～12のリン含有炭化水素基を示し、XとYは同一でも異なるあってもよく、Mは周期律表IVB～VIB族遷移金属を示す。) 本発明は、また、上記の触媒成分からなるα-オレフィン重合用触媒に関する。

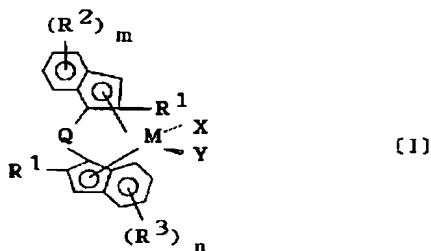
【0010】すなわち、本発明によるα-オレフィン重合用触媒は、下記の成分(A)および(B)を組合せてなること、を特徴とするものである。

成分(A)

下記一般式(I)で表わされる化合物からなるα-オレフィン重合用触媒成分、

【0011】

【化5】



(但し、R<sup>1</sup>は炭素数1～6の炭化水素基または炭素数1～12のケイ素含有炭化水素基を示し、2つのR<sup>1</sup>は同一でも異なるあってもよく、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はそれぞれ独立して炭素数1～12の炭化水素基または炭素数1～20のケイ素含有炭化水素基を示し、mおよびnはそれぞれ1～4の整数を示し、mおよびnがそれぞれ2以上のときは、複数個あるR<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はそれぞれ同一でも異なるあってもよくまたそれが結合して環を形成していくてもよく、Qは両インデニル基を結合する炭素数1～20の2価の炭化水素基、シリレン基、炭素数1～20の炭化水素基を有するシリレン基、ゲルミレン基または炭素数1～20の炭化水素基を有するゲルミレン基を示し、XおよびYはそれぞれ独立して水素、ハロゲン、炭素数1～10の炭化水素基、炭素数1～12のケイ素含有炭化水素基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～12の空素含有炭化水素基あるいは炭素数1～12のリン含有炭化水素基を示し、XとYは同一でも異なるあってもよく、Mは周期律表IVB～VIB族遷移金属を示す。)

成分(B)

(イ) アルミニウムオキシ化合物、(ロ) ルイス酸あるいは(ハ) 成分(A)と反応して成分(A)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物。

【0012】本発明は、さらにまた、上記の触媒を使用するα-オレフィン重合体の製造法に関する。

【0013】すなわち、本発明によるα-オレフィン重合体の製造法は、下記の成分(A)および成分(B)を

6

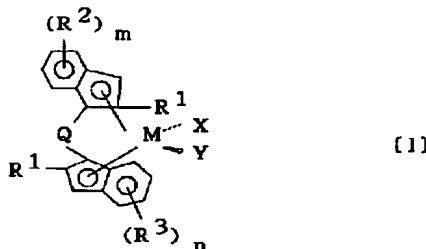
組合せてなる触媒にα-オレフィンを接触させて重合させることを、特徴とするものである。

成分(A)

下記一般式(I)で表わされる化合物からなるα-オレフィン重合用触媒成分、

【0014】

【化6】



(但し、R<sup>1</sup>は炭素数1～6の炭化水素基または炭素数1～12のケイ素含有炭化水素基を示し、2つのR<sup>1</sup>は同一でも異なるあってもよく、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はそれぞれ独立して炭素数1～12の炭化水素基または炭素数1～20のケイ素含有炭化水素基を示し、mおよびnはそれぞれ1～4の整数を示し、mおよびnがそれぞれ2以上のときは、複数個あるR<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はそれぞれ同一でも異なるあってもよくまたそれが結合して環を形成していくてもよく、Qは両インデニル基を結合する炭素数1～20の2価の炭化水素基、シリレン基、炭素数1～20の炭化水素基を有するシリレン基、ゲルミレン基または炭素数1～20の炭化水素基を有するゲルミレン基を示し、XおよびYはそれぞれ独立して水素、ハロゲン、炭素数1～10の炭化水素基、炭素数1～12のケイ素含有炭化水素基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～12の空素含有炭化水素基あるいは炭素数1～12のリン含有炭化水素基を示し、XとYは同一でも異なるあってもよく、Mは周期律表IVB～VIB族遷移金属を示す。)

成分(B)

(イ) アルミニウムオキシ化合物、(ロ) ルイス酸あるいは(ハ) 成分(A)と反応して成分(A)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物。

＜効果＞本発明の触媒によれば、高融点かつ高分子量のα-オレフィン重合体を高収率で製造することができる。

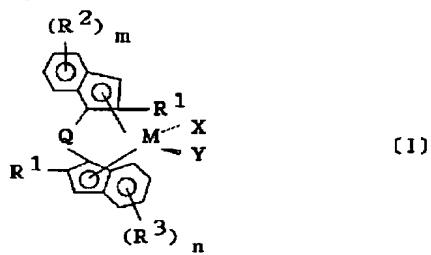
【0015】本発明の効果発現の理由は明らかではないが、五員環の2位の置換基とベンゼン環の置換基の立体的効果により、重合活性化状態におけるポリマー鎖および配位するモノマーの方向が相乗効果により規制され、また高温重合条件下においても構造変化が少なくなったことによって、重合が立体特異的かつ位置特異的に進行したものと推測される。この優れた効果は、従来の技術からは全く予見され得ないものであった。

〔発明の具体的説明〕本発明は、下記の成分(A)に示す化合物からなる重合触媒成分に関するものである。さらには、本発明は、下記の成分(A)および成分(B)を組合せてなる $\alpha$ -オレフィン重合用触媒、並びにこの触媒に $\alpha$ -オレフィンを接触させて重合させることからなる $\alpha$ -オレフィン重合体の製造法に関するものである。ここで、「からなる」および「組合せてなる」とは、本発明の効果を損わない限りにおいては、挙示の化合物または成分以外の化合物成分をも組合せて使用することが可能であることを意味する。

<成分(A)>本発明の触媒成分(A)をなすのは、下記の一般式〔I〕で表わされる遷移金属化合物である。

【0016】

【化7】



(但し、R<sup>1</sup>は炭素数1～6の炭化水素基または炭素数1～12のケイ素含有炭化水素基を示し、2つのR<sup>1</sup>は同一でも異なっていてもよく、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はそれぞれ独立して炭素数1～12の炭化水素基または炭素数1～20のケイ素含有炭化水素基を示し、mおよびnはそれぞれ1～4の整数を示し、mおよびnがそれぞれ2以上のときは、複数個あるR<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はそれぞれ同一でも異なっていてもよくまたそれぞれが結合して環を形成していてもよく、Qは両インデニル基を結合する炭素数1～20の2価の炭化水素基、シリレン基、炭素数1～20の炭化水素基を有するシリレン基、ゲルミレン基または炭素数1～20の炭化水素基を有するゲルミレン基を示し、XおよびYはそれぞれ独立して水素、ハロゲン、炭素数1～10の炭化水素基、炭素数1～12のケイ素含有炭化水素基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～12の窒素含有炭化水素基あるいは炭素数1～12のリン含有炭化水素基を示し、XとYは同一でも異なっていてもよく、Mは周期律表IVB～VIB族遷移金属を示す。)この発明で使用する式〔I〕のメタロセン化合物は、置換基R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>を有する2個のインデニル配位子が、基Qを介しての相対位置の観点において、M、X及びYを含む平面に関して非対称であるということを大きな特徴とするものである。

【0017】R<sup>1</sup>は、上記したように炭素数1～6の炭化水素基または炭素数1～12のケイ素含有炭化水素基である。さらに詳しくは、R<sup>1</sup>は、アルキル、シクロアルキル等の飽和炭化水素基、ビニル、アルケニル等の不飽和炭化水素基、またはアルキルシリル、アルケニルシリル等のケイ素を含む炭化水素基である。

飽和炭化水素基、またはアルキルシリル等のケイ素含有炭化水素基である。具体例としては、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、t-ブチル、n-アミル、i-アミル、n-ヘキシリル、シクロプロパン、アリル、トリメチルシリル、ジメチルエチルシリル基等が例示される。これらのうち好ましいのは、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、t-ブチル等のアルキル基である。

10 【0018】R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、すなわち同一でも異なっていてもよくて、炭素数1～12の炭化水素基、または炭素数1～20のケイ素含有炭化水素基である。さらに詳しくは、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、アルキル、シクロアルキル等の飽和炭化水素基、ビニル、アルケニル等の不飽和炭化水素基、またはアルキルシリル、アルケニルシリル等のケイ素を含む炭化水素基である。より具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、t-ブチル、n-アミル、i-アミル、n-ヘキシリル、シクロプロピル、フェニル、ベンジル、トリメチルシリルおよびジメチルエチルシリル基等が例示される。これらのうちで好ましいものは、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、t-ブチルおよびトリメチルシリル等の置換基である。R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>の結合位置は任意であるが、好ましくは架橋基をインデニル基の1位とした(Qの結合部位を1位とした)場合の4位に置換基を有する化合物である。また、複数個のR<sup>2</sup>（またはR<sup>3</sup>）が存在する場合、2個のR<sup>2</sup>（またはR<sup>3</sup>）がそれぞれ結合して環を1個又は2個形成していくてもよい。

20 20 【0019】Qは、両インデニル基間を架橋する2価の基であって、(イ)炭素数1～20、好ましくは1～6、の2価の炭化水素基、さらに詳しくは、例えばアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン等の不飽和炭化水素残基、(ロ)シリレン基、(ハ)炭素数1～20、好ましくは1～12、の炭化水素基を有するシリレン基、(ニ)ゲルミレン基、または(ホ)炭素数1～20、好ましくは1～12、の炭化水素基を有するゲルミレン基、を表わす。これらの中でも好ましいものはアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アルキルシリレン基である。更には、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルキルシリレン基が好ましく、特にアルキレン基及びシクロアルキレン基が好ましい。

30 【0020】XおよびYは、それぞれ独立に、すなわち同一でも異なっていてもよくて、(イ)水素、(ロ)ハロゲン(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、好ましくは塩素)、(ハ)炭素数1～10の炭化水素基、(ニ)炭素数1～12のケイ素含有炭化水素基、(ホ)炭素数1～10のアルコキシ基、(ヘ)炭素数1～12の窒素含有炭化水素基あるいは(ト)炭素数1～12のリン含有炭化水素基である。好ましくは(ロ)、(ハ)又は(ニ)

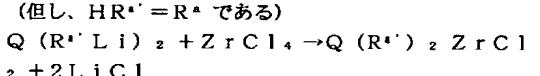
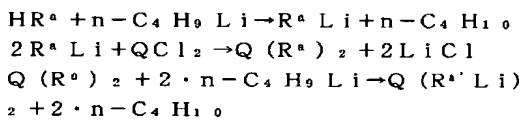
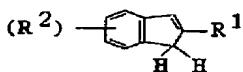
で、これらの中でも（口）又は（ハ）、特に好ましくは塩素又はメチル、である。

【0021】Mは、周期律表IVB～VIB族遷移金属であり、好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウムなどのIVB族遷移金属である。

【0022】本発明の化合物〔1〕は、置換基ないし結合の形成に関して合目的的な任意の方法によって合成することができる。一つの代表的な合成経路は、下記の通りである。なお、HR<sup>a</sup>は、下記式の化合物を示す。

【0023】

【化8】



上記遷移金属化合物の非限定的な例として、下記のものを挙げることができる。なお、これらの化合物は、単に化学的名称のみで指称されているが、その立体構造が本発明でいう非対称性をもつものであるこというまでもない。

【0024】(1) エチレンビス(2, 4 - ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(2) 1, 1, 2, 2 - テトラフェニルエチレンビス(2, 4 - ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(3) ジメチルシリレンビス(2, 4 - ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(4) ジフェニルシリレンビス(2, 4 - ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(5) ジメチルゲルミレンビス(2, 4 - ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(6) エチレンビス(2, 4, 7 - トリメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(7) 1, 1, 2, 2 - テトラフェニルエチレンビス(2, 4, 7 - トリメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(8) ジメチルシリレンビス(2, 4, 7 - トリメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(9) ジフェニルシリレンビス(2, 4, 7 - トリメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(10) ジメチルゲルミレンビス(2, 4, 7 - トリメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(11) エチレンビス(2, 5 - ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(12) エチレンビス(2, 6 - ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(13) エチレンビス(2, 7 - ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(14) エチレンビス(2, 5, 6 - トリメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(15) エチレンビス

(2, 4, 5, 6, 7 - ペンタメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(16) ジメチルシリレンビス(2, 4 - ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(17) ジメチルシリレンビス(2, 5 - ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(18) ジメチルシリレンビス(2, 6 - ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(19) ジメチルシリレンビス(2, 4, 7 - トリメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(20) ジメチルシリレンビス(2, 5, 6 - トリメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(21) ジメチルシリレンビス(2, 4, 5, 6, 7 - ペンタメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(22) エチレンビス(2 - エチル - 4 - メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(23) エチレンビス(2 - n - プロピル - 4 - メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(24) エチレンビス(2 - メチル - 4 - エチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(25) エチレンビス(2 - メチル - 4 - n - プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(26) エチレンビス(2 - メチル - 4 - (トリメチルシリル) インデニル) ジルコニウムジクロリド、(27) エチレンビス(2 - メチル - 4, 7 - ビス(トリメチルシリル) インデニル) ジルコニウムジクロリド、(28) エチレンビス(2 - メチル - 4, 7 - ジエチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(29) エチレンビス(2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(30) エチレンビス(2 - メチル - 5 - フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(31) エチレン(2, 4 - ジメチルインデニル) (2, 4 - ジエチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(32) エチレン(2, 4 - ジメチルインデニル) (2, 4 - ビス(トリメチルシリル) インデニル) ジルコニウムジクロリド、(33) エチレン(2, 4, 7 - トリメチルインデニル) (2, 4 - ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(34) ジメチルシリレンビス(2 - エチル - 4 - メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(35) ジメチルシリレンビス(2, 4 - ジエチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(36) ジメチルシリレンビス(2 - メチル - 4 - エチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(37) ジメチルシリレンビス(2 - メチル - 4 - トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(38) ジメチルシリレンビス(2 - メチル - 4, 7 - ビス(トリメチルシリル) インデニル) ジルコニウムジクロリド、(39) ジフェニルシリレンビス(2 - メチル - 4 - (トリメチルシリル) インデニル) ジルコニウムジクロリド、(40) メチレンビス(2, 4 - ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(41) イソプロピリデンビス(2, 4 - ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド等が例示される。

【0025】また、これらの化合物のクロリドの一方または両方が臭素、ヨウ素、水素、メチル、エチル、フェ

11

ニル、トリメチルシリル等に替った化合物も例示される。また、上記化合物のジルコニウムがチタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、モリブデン、タンクスチン等にかわった化合物も例示される。これらのうちで好ましい化合物は、少なくとも2位および4位に置換基を有するインデニル基を有する遷移金属化合物である。さらに好ましい化合物は、少なくとも2位および4位に置換基をもつインデニル基を有するチタン、ジルコニウムおよびハフニウム化合物である。

<成分(B)>成分(B)は、(イ)アルミニウムオキシ化合物、(ロ)ルイス酸、もしくは(ハ)成分(A)と反応して成分(A)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物である。

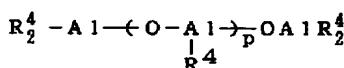
12

\*【0026】ルイス酸のあるものは、「成分(A)と反応して成分(A)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物」として捉えることもできる。従って、「ルイス酸」および「成分(A)と反応して成分(A)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物」の両者に属する化合物は、いずれか一方に属するものと解することとする。

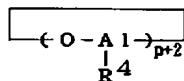
【0027】アルミニウムオキシ化合物としては、具体的には下記の一般式【II】、【III】または【IV】であらわされる化合物がある。

【0028】

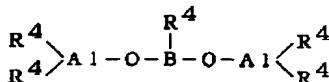
【化9】



【II】



【III】



【IV】

(ここで、pは0~40、好ましくは2~30、の数であり、R<sup>4</sup>は水素又は炭化水素残基、好ましくは炭素数1~10、特に好ましくは炭素数1~6、のもの、を示す。)一般式【II】および【III】の化合物は、鎖状および環状のアルモキサンとも呼ばれる化合物であって、一種類のトリアルキルアルミニウム、または二種類以上のトリアルキルアルミニウムと水との反応により得られる生成物である。具体的には、(イ)一種類のトリアルキルアルミニウムから得られるメチルアルモキサン、エチルアルモキサン、プロピルアルモキサン、ブチルアルモキサン、イソブチルアルモキサン、(ロ)二種類のトリアルキルアルミニウムと水から得られるメチルエチルアルモキサン、メチルブチルアルモキサン、メチルイソブチルアルモキサン等が例示される。これらの中で、特に好ましいのはメチルアルモキサンおよびメチルイソブチルアルモキサンである。

【0029】これらのアルモキサンは、各群内および各群間で複数種併用することも可能であり、また、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド等の他のアルキルアルミニウム化合物と併用することも可能である。

【0030】これらのアルモキサンは公知の様々な条件下に調製することができる。具体的には以下の様な方法が例示できる。

(イ) トリアルキルアルミニウムをトルエン、ベンゼン

30

40

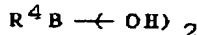
、エーテル等の適当な有機溶剤を用いて直接水と反応させる方法、(ロ)トリアルキルアルミニウムと結晶水を有する塩水和物、例えば硫酸銅、硫酸アルミニウムの水和物と反応させる方法、(ハ)トリアルキルアルミニウムとシリカゲル等に含浸させた水分とを反応させる方法、(二)トライメチルアルミニウムとトライソブチルアルミニウムを混合し、トルエン、ベンゼン、エーテル等の適当な有機溶剤を用いて直接水と反応させる方法、(ホ)トライメチルアルミニウムとトライソブチルアルミニウムを混合し、結晶水を有する塩水和物、例えば硫酸銅、硫酸アルミニウムと水和物、と加熱反応させる方法、(ヘ)シリカゲル等に水分を含浸させ、トライソブチルアルミニウムで処理した後、トライメチルアルミニウムで追加処理する方法、(ト)メチルアルモキサンおよびイソブチルアルモキサンを公知の方法で合成し、これら二成分を所定量混合し、加熱反応させる方法。(チ)ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素溶液に硫酸銅5水塩などの結晶水を有する塩を入れ、-10~40℃位の温度条件下トライメチルアルミニウムと反応させる方法。この場合、使用される水の量は、トライメチルアルミニウムに対してモル比で通常0.5~1.5である。このようにして得られたメチルアルモキサンは、線状または環状の有機アルミニウムの重合体である。

【0031】一般式【IV】であらわされる化合物は、

【0032】

13

【化10】



であらわされるアルキルボロン酸と一種類のトリアルキルアルミニウムまたは二種類以上のトリアルキルアルミニウムとを、定量的反応では1:2(モル比)通常モル比で1以上の過剰のトリアルキルアルミニウム存在下の反応により得ることができる反応生成物である。具体的には、(イ)トリメチルアルミニウムとメチルボロン酸の反応生成物、(ロ)トリイソブチルアルミニウムとメチルボロン酸の反応生成物、(ハ)トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムとメチルボロン酸の反応生成物、および(ニ)トリメチルアルミニウムとエチルボロン酸の反応生成物等が例示される。これら的一般式〔IV〕の化合物は、複数種用いることも可能であり、また一般式〔II〕または〔III〕であらわされるアルモキサンや、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド等の他のアルキルアルミニウム化合物と併用することも可能である。

【0033】また、成分(A)と反応して成分(A)をカチオンに変換することができるイオン性化合物としては、一般式〔V〕であらわされるものがある。

【0034】



ここで、Kはイオン価eのカチオン成分であって、例えばカルボニウムカチオン、トロピリウムカチオン、アルモニウムカチオン、オキソニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスフォニウムカチオン等が挙げられる。また、それ自身が還元されやすい金属の陽イオンや有機金属の陽イオン等も挙げられる。これらのカチオンの具体例としては、(イ)トリフェニルカルボニウム、ジフェニルカルボニウム、シクロヘプタトリエニウム、インデニウム、トリエチルアンモニウム、トリプロビルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、N,N-ジメチルアニリニウム、ジブロビルアンモニウム、ジシクロヘキシリアンモニウム、トリフェニルホスホニウム、トリメチルホスホニウム、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウム、トリフェニルスルホニウム、トリフェニルオキソニウム、トリエチルオキソニウム、ピリリウム、および銀イオン、金イオン、白金イオン、銅イオン、バラジウムイオン、水銀イオン、フェロセニウムイオン等がある。

【0035】上記の一般式〔V〕におけるZはイオン価eのアニオン成分であり、成分(A)が変換されたカチオン種に対して対アニオンとなる成分(一般には非配位の)であって、例えば、有機ホウ素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオン、有機ガリウム化合物アニオン、有機リン化合物アニオン、有機ヒ素化合物アニオン、有機アンチモン化合物アニオンなどが挙げられ

14

る。具体的には、(イ)テトラフェニルホウ素、テトラキス(3,4,5-トリフルオロフェニル)ホウ素、テトラキス(3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)ホウ素、テトラキス(3,5-ジ(t-ブチル)フェニル)ホウ素、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、(ロ)テトラフェニルアルミニウム、テトラキス(3,4,5-トリフルオロフェニル)アルミニウム、テトラキス(3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)アルミニウム、テトラキス(3,5-ジ(t-ブチル)フェニル)アルミニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミニウム、(ハ)テトラフェニルガリウム、テトラキス(3,4,5-トリフルオロフェニル)ガリウム、テトラキス(3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)ガリウム、テトラキス(3,5-ジ(t-ブチル)フェニル)ガリウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガリウム、(ニ)テトラフェニルリン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)リン、(ホ)テトラフェニルヒ素、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ヒ素、(ヘ)テトラフェニルアンチモン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)アンチモン、(ト)デカボレート、ウンデカボレート、カルバドデカボレート、デカクロロデカボレート等がある。

【0036】また、ルイス酸、特に成分(A)をカチオンに変換可能なルイス酸、としては、種々の有機ホウ素化合物、金属ハロゲン化合物、あるいは固体酸等が例示される。具体的には、(イ)トリフェニルホウ素、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ホウ素、トリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素等の有機ホウ素化合物、(ロ)塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、ヨウ化アルミニウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、塩化臭化マグネシウム、塩化ヨウ化マグネシウム、臭化ヨウ化マグネシウム、塩化マグネシウムハイドライド、塩化マグネシウムハイドロオキシド、臭化マグネシウムハイドロオキシド、塩化マグネシウムアルコキシド、臭化マグネシウムアルコキシド等の金属ハロゲン化合物、および(ハ)シリカ・アルミナ、アルミナ等の固体酸がある。

【0037】これらのイオン性化合物やルイス酸は、成分(B)として単独で用いることもできるし、一般式〔II〕、〔III〕あるいは〔IV〕のアルミニウムオキシ化合物と併用することができる。また、トリ低級アルキルアルミニウム、ジ低級アルキルアルミニウムモノハライド、モノ低級アルキルアルミニウムジハライドおよび低級アルキルアルミニウムセスキハライド、ならびにこれらの低級アルキル基がフェニル基と替ったもの、たとえばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジメチルアルミニウムクロリド等の有機アルミニウム化合物と併用することも可能である。

50 <触媒の形成>本発明の触媒は、上記の成分(A)およ

15

び成分（B）を、重合槽内であるいは重合槽外で、重合させるべきモノマーの存在下あるいは非存在下に接触させることにより得ることができる。

【0038】本発明で使用する成分（A）および成分（B）の使用量は任意である。例えば溶媒重合の場合、成分（A）の使用量は遷移金属原子として $10^{-7} \sim 10^{-2}$ ミリモル／リットルの範囲内が好ましい。アルミニウムオキシ化合物の場合A1／遷移金属のモル比は100以上、特に300以上、の範囲が好んで用いられる。一方、成分（B）としてイオン性化合物あるいはルイス酸を用いた場合は、対遷移金属のモル比で0.1～1000、好ましくは0.5～100、さらに好ましくは1～50、の範囲で使用される。

【0039】本発明の触媒は、成分（A）および（B）以外に、他の成分を含みうるものであることは前記した通りであるが、成分（A）および（B）に加えることが可能な第三成分（任意成分）としては、例えばH<sub>2</sub>O、メタノール、エタノール、ブタノール等の活性水素含有化合物、エーテル、エステル、アミン等の電子供与性化合物、ホウ酸フェニル、ジメチルメトキシアルミニウム、亜リン酸フェニル、テトラエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン等のアルコキシ含有化合物を例示することができる。

【0040】オレフィンの重合にこれらの触媒系を使用するときには、成分（A）および（B）は反応槽に別々に導入してもよいし、成分（A）および（B）を予め接觸させたものを反応槽に導入してもよい。予め接觸させる際に、オレフィンモノマーを共存させて、いわゆる予備重合を行わせて用いることもできる。

＜触媒の使用／オレフィンの重合＞本発明の触媒は、溶媒を用いる溶媒重合に適用されるのはもちろんであるが、実質的に溶媒を用いない液相無溶媒重合、気相重合、溶融重合にも適用される。また連続重合、回分式重合に適用される。

【0041】溶媒重合の場合の溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、ペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の飽和脂肪族または芳香族炭化水素の単独あるいは混合物が用いられる。

【0042】重合温度は-78～200℃程度、好ましくは-20～100℃、である。反応系のオレフィン圧には特に制限がないが、好ましくは常圧～50kg/cm<sup>2</sup>・Gの範囲である。

【0043】また、重合に際しては公知の手段、例えば温度、圧力の選定あるいは水素の導入、により分子量調節を行なうことができる。

【0044】本発明の触媒により重合するα-オレフィン、即ち本発明の方法において重合反応に用いられるα-オレフィン（エチレンも包含する）は、炭素数2～20、好ましくは2～10、のα-オレフィンである。具体的には、例えばプロピレン、1-ブテン、4-メチル

16

-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなど、特に好ましくはプロピレン、がある。これらのα-オレフィン類は、二種以上混合して重合に供することができる。

【0045】また、本発明の触媒は、上記α-オレフィン類とエチレンとの共重合も可能である。さらには、上記α-オレフィンと共重合可能な他の单量体、例えばブタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエンなどのような共役および非共役ジエン類、または、シクロプロパン、シクロブテン、シクロヘキサン、ノルボルネン、ジシクロヘキタジエンなどの様な環状オレフィンの共重合にも有効である。

【0046】

【実施例】次の実施例は、本発明をさらに具体的に説明するためのものである。

＜実施例-1＞

【エチレンビス（2,4-ジメチルインデニル）ジルコニウムジクロリドの合成】反応はすべて不活性ガス雰囲気下でおこなった。また反応溶媒はあらかじめ乾燥したものを使用した。

【0047】500mlガラス製反応容器中で、関東化学（株）製2,4-ジメチルインデン4.76g（33mmol）を80mlのテトラヒドロフランに溶解し、-50℃以下に冷却し、n-ブチルリチウムの1.6Mヘキサン溶液21mlをゆっくりと反応容器内に滴下した。滴下終了後室温まで昇温し、室温で1時間攪拌後、再び-20℃に冷却し、1,2-ジプロモエタン3.1gをゆっくりと滴下した後、室温で12時間攪拌した。反応終了後、50mlの水を添加し、有機相を分別、乾燥した。さらに、ヘプタンで数回洗浄し乾燥して、ビス-（2,4-ジメチルインデニル）エタン3.5gを得た。

【0048】上記方法で得たビス（2,4-ジメチルインデニル）エタン2.2g（7.3mmol）をテトラヒドロフラン70mlに溶解し、-50℃以下に冷却し、n-ブチルリチウムの1.6Mヘキサン溶液9.2mlをゆっくりと滴下した。室温で3時間攪拌後、四塩化ジルコニウム1.6g（7.0mmol）/テトラヒドロフラン60ml溶液にゆっくりと滴下し、5時間攪拌後、塩化水素ガスを吹き込んだ後、乾燥させた。続いて、トルエンを加え可溶部を分別し、低温にて結晶化させて、1.1gの黄色粉末を得た。

【0049】得られた化合物がエチレンビス（2,4-ジメチルインデニル）ジルコニウムジクロリドであって、しかも両2,4-ジメチルインデニル基が非対称であること、すなわちジルコニウム原子を含む平面に関して实体と鏡像の関係ないこと、は<sup>1</sup>HNMRによって確認した。

【アルモキサンの合成】反応容器内でトリメチルアルミニウム4.8.2gを含むトルエン溶液565mlを、攪拌

17

下硫酸銅 5 水塩 50 g を 0 ℃で、5 g づつ 5 分間隔で容器内に投入した。終了後、ゆっくりと 25 ℃に昇温し、25 ℃で 2 時間、さらに 35 ℃に昇温して 2 日間反応させた。残存する硫酸銅の固体を濾過により分離し、アルモキサンのトルエン溶液を得た。メチルアルモキサンの濃度は 27.3 mg/ml (2.7 w/v %) であった。

【重合】内容積 1.5 リットルの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで充分置換した後、充分に脱水および脱酸素したトルエンを 500 ml 導入し、上記で合成したメチルアルモキサンを A1 原子換算で 10 mmol、エチレンビス (2,4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリドを 1.0 μmol 導入した後、プロピレンを導入し、20 ℃で 15 分間重合操作を行なった。さらにプロピレンを導入してオートクレーブ内圧が 7 kg/cm<sup>2</sup> · Gにおいて 40 ℃で 2 時間重合操作を行なった。反応終了後、得られたポリマースラリーを濾過により分離し、ポリマーを乾燥した。この結果、63.9 g のポリマーが得られた。触媒活性は 351 kg/g · Zr · 時であった。

【0050】ポリマーの数平均分子量は 11.20 × 10<sup>4</sup>、分子量分布は 2.85、融点 (DSC 曲線ピーク温度) は約 153.4 ℃であった。

<比較例-1>エチレンビス (2,4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリドの代わりに、エチレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリドを用いた以外は実施例-1 と同様にプロピレンの重合を行なった。その結果、80.9 g のポリマーが得られた。触媒活性は 445 kg/g · Zr · 時であった。ポリマーの数平均分子量は 2.13 × 10<sup>4</sup>、分子量分布は 2.04、融点は約 135.2 ℃であった。

【0051】このものは、押出成形、射出成形が不可能であった。

<比較例-2>エチレンビス (2,4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリドの代わりにエチレンビス (2-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリドを用いた以外は、全て実施例-1 と同様に重合操作を行なった。結果を表1に示す。

<比較例-3>エチレンビス (4,7-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリドを Organometallics の 1992 (11) 2115~2122 に基づいて合成した。

【0052】次いで、上記で合成したエチレンビス (4,7-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリドを 1 μmol 用いる以外は、全て実施例-1 と同一条件で重合操作を行なった。結果を表1に示す。

<実施例-2>実施例-1 の重合温度を 70 ℃にする以外は、全て実施例-1 と同一条件で重合操作を行なった。結果を表1に示す。

<比較例-4>比較例-2 の重合温度を 70 ℃にする以外は、全て比較例-2 と同一条件で重合操作を行なった。結果を表1に示す。

18

## &lt;実施例-3&gt;

【メチルイソブチルアルモキサンの合成】充分に窒素置換した攪拌機及び還流コンデンサー付の 1000 ml フラスコに、脱水および脱酸素したトルエン 100 ml を導入した。次いで、2本の滴下ロートの一方に、トリメチルアルミニウム 0.72 g (10 ミリモル)、トリイソブチルアルミニウム 1.96 g (10 ミリモル) をトルエン 50 ml に希釈し、他の一方に饱和水含有のトルエンを導入し、30 ℃の条件下で混合アルミニウム溶液及び饱和水含有トルエンを A1 及び H<sub>2</sub>O を等モルずつ 3 時間かけてフィードした。フィード終了後、50 ℃に昇温し 2 時間反応させた。反応終了後、溶媒を減圧留去して 1.9 g の白色固体を得た。この白色固体をトルエンに希釈し <sup>13</sup>C NMR を測定した結果、メチル基とイソブチル基が、1.16 : 1 の比率であった。また、<sup>27</sup>A1-NMR を測定した結果、179 ppm にケミカルシフトをもつ半価幅 6196 Hz のピークをもつスペクトルが得られた。

【プロピレンの重合】窒素置換した 50 ml フラスコに、充分に脱水および脱酸素したトルエン 10 ml、上記で得たメチルイソブチルアルモキサンを 20 ミリモル (アルミニ原子換算) およびエチレンビス (2,4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリドを 2 μmol 導入してこれらを予備接触させた。

【0053】次いで、1.3 リットルの攪拌式オートクレーブ内を充分プロピレンで置換した後、上記のメチルイソブチルアルモキサンとエチレンビス (2,4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド予備接触液を 5 ml (成分 (A) 換算で 1 μmol) 導入し、次いで液状プロピレンを 600 ml 導入した後、70 ℃に昇温し 1 時間重合操作を行なった。その結果、77.0 g のポリマーが回収された。従って、触媒活性は 846 kg ポリプロピレン · Zr · 時であった。ポリマーの数平均分子量は 6.17 × 10<sup>4</sup>、分子量分布 (Q 値) は 2.67、融点は 150.4 ℃であった。

## &lt;実施例-4&gt;

【ジメチルシリレンビス (2,4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリドの合成】500 ml ガラス製反応容器中で、2,4-ジメチルインデン 4.76 g (3.3 mmol) を 80 ml のテトラヒドロフランに溶解し、-50 ℃以下に冷却下、n-ブチルリチウムの 1.6 M ヘキサン溶液 2 ml をゆっくりと反応容器内に滴下した。滴下終了後室温まで昇温し、室温で 1 時間攪拌後、再び -20 ℃に冷却し、ジメチルジクロロシラン 2.1 g をゆっくりと滴下し、室温で 1.2 時間攪拌した。反応終了後、50 ml の水を添加し、有機相を分別、乾燥してジメチルビス (2,4-ジメチルインデニル) シラン 3.8 g 得た。

【0054】上記方法で得たジメチルビス (2,4-ジメチルインデニル) シラン 3.5 g をテトラヒドロフラ

ン 7.0 ml に溶解し、冷却下、n-ブチルリチウムの 1.6 M ヘキサン溶液 13.9 ml をゆっくりと滴下した。室温で 3 時間攪拌後、四塩化ジルコニウム 2.6 g (1.1 mmol) / テトラヒドロフラン 6.0 ml 溶液にゆっくりと滴下し、5 時間攪拌後、塩化水素ガスを吹き込んだ後、乾燥させた。続いて、塩化メチレンを加え可溶部を分別し、低温にて結晶化させて、0.45 g の橙色粉末を得た。

【0055】得られた化合物がジメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリドであって、しかも両 2, 4-ジメチルインデニル基が非対称であることは、<sup>1</sup>H NMR によって確認した。

〔重合〕エチレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリドの代わりにジメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリドを用い、成分 (B) として実施例-3 に合成したメチルイソブチルアルモキサンをアルミニウム原子換算で 1.0 mmol 用いた以外は実施例-1 と同様に重合操作を行なった。この結果、30.4 g のポリマーが得られ、触媒活性は 1.67 kg/g・Zr・時であった。ポリマーの数平均分子量は  $1.1 \times 10^4$ 、分子量分布は 2.81、融点は 154.3 ℃ であった。

〔実施例-5〕重合温度を 70 ℃ で行なった以外は実施例-4 と同様に重合操作を行なった。その結果、37.3 g のポリマーが得られ、触媒活性は 2.05 kg/g・Zr・時であった。ポリマーの数平均分子量は  $4.50 \times 10^4$ 、分子量分布は 2.72、融点は 141.4 ℃ であった。

〔比較例-5、6〕ジメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリドの代わりに、ジメチルシリレンビス (2-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリドを用いた以外は実施例-4、5 と同様に行なった。結果を表 2 に示す。

〔実施例-6〕

〔エチレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) ジルコ

ニウムジメチルの合成〕充分に窒素置換した 300 ml のフラスコに、脱水及び脱気したジエチルエーテル 100 ml および実施例-1 で得たエチレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド 0.95 g を導入し、-50 ℃ 以下に冷却した。次いで、1.5 M のメチルリチウムのジエチルエーテル希釈液を 4 ml (6 ミリモル) をジエチルエーテル 10 ml に再希釈し 1.5 分間で希釈した。フィード終了後、1 時間かけて -10 ℃ まで昇温し、さらに 2 時間かけて 10 ℃ まで昇温しながら反応を行なった。反応終了後、0~10 ℃ でジエチルエーテルを留去し、次いで脱水脱気した n-ペントンを 50 ml 加えて 10 分間攪拌した。固体物を濾別した後、上澄み溶液を約 10 ml にまで留去した後、冷凍庫で 1 晚放置して白色結晶を得た。分離後さらに小量のペントンで洗浄した後、乾燥した結果 0.35 g のエチレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジメチルを得た。

〔プロピレンの重合〕上記で得たエチレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジメチルを 1 μmol 用いる以外は全て実施例-4 と同一条件で重合操作を行なった。結果を表 2 に示す。

〔実施例-7〕実施例-6 で得たエチレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジメチルを 5 μmol および東ソー・アクゾ社製の (ジメチルアニリニウム) テトラキス (ベンタフルオロフェニル) ポレートを 20 μmol 用いる以外は実施例-6 と同一条件で重合操作を行なった。結果を表 2 に示す。

〔実施例-8〕実施例-6 で得たエチレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジメチルを 2 μmol 、ジメチルアニリニウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ポレートを 10 μmol 及びトリエチルアルミニウムを 300 μmol 導入する以外は実施例-6 と同一条件で重合操作を行なった。結果を表 2 に示す。

【0056】

【表 1】

21

22

表 1

	成 分 (A)	使用量	重合条件	触媒活性 (kg/(7- 10 <sup>2</sup> 時間))	MFR (g/10分)	GPC 数平均 (分子量)	GPC 重均 (分子量)	ボリマー融点 (°C)
実施例-1	エチレンビス(2-ジメチルイミン)ジクロリド	1mmol	40°C/12H	351	3.76	112,000	2,85	153.4
比較例-1	エチレンビス(イソデニル)ジクロリド	1mmol	40°C/12H	445	>300	21,300	2.04	135.2
比較例-2	エチレンビス(2-メチルイソデニル)ジクロリド	1mmol	40°C/12H	308	21.0	96,000	2.02	134.3
比較例-3	エチレンビス(2-ジメチルイミン)ジクロリド	1mmol	40°C/12H	107	>300	12,700	2.01	133.6
実施例-2	エチレンビス(2-ジメチルイミン)ジクロリド	1mmol	70°C/12H	365	177	43,100	2.20	149.6
比較例-4	エチレンビス(2-メチルイソデニル)ジクロリド	1mmol	70°C/12H	334	>300	31,800	2.05	121.0

【0057】

【表2】

表2

	成分(A) 触媒 (ppm)	成分(B) 使用量 (ml)	使用量 (ml)	重合 条件	触媒活性 (g/g2H)	MFR (g/10min)	GPC 数平均 分子量(Mn)	GPC 重 分子量(Mw/Mn)
実施例 -4	ジカルボン酸(2- 4-チオヒドロ- ジカルボン酸)0.1 メチルイソブチ	1.0	メチルイソブチ	10ml	40℃K2H	167	1.30	114,000 2.81 154.3
実施例 -5	↓	↓	↓	↓	70℃K2H	205	26.2	45,000 2.72 141.4
比較例 -5	ジカルボン酸(2- 4-チオヒドロ- ジカルボン酸)0.1 メチルイソブチ	↓	↓	↓	40℃K2H	524	1.13	190,000 2.04 149.4
比較例 -6	↓	↓	↓	↓	70℃K2H	621	45.2	75,000 1.98 139.2
実施例 -6	エチレンビス(2- 4-チオヒドロ- ジカルボン酸)0.1 メチルイソブチ	↓	↓	↓	40℃K2H	427	3.55	115,000 2.70 153.0
実施例 -7	↓	↓	↓	↓	70℃K2H	43	2.38	126,000 2.75 155.5
実施例 -8	↓	?	↓	↓	100N TEA 300N	211	2.05	121,000 2.60 155.0

## 【0058】

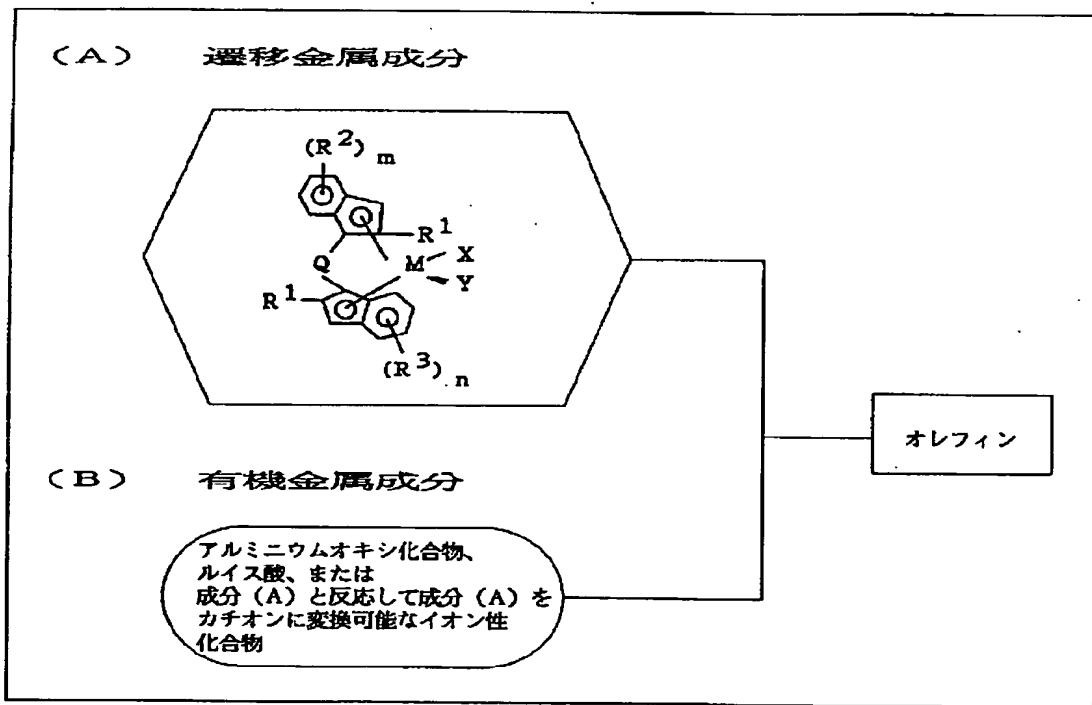
【発明の効果】本発明によれば、高融点かつ高分子量の  
 $\alpha$ -オレフィン重合体を高収率で製造することが可能と  
なることは、「発明の概要」の項において前記したとこ

ろである。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】チーグラー触媒に関する本発明の技術内容の理  
解を助けるためのフローチャート図。

【図1】



第 1 図